Über den Einfluß der Absorption auf den Brechungseffekt der Elektronenstrahlen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Kurt Molière
aus Böhmenhöfen

Tag der Promotion: 18.4.39.
Tag der mündl. Prüfung: 14. Dezember 1938

1 9 3 9

Johann Ambrosius Barth in Leipzig

N1

Referenten: Prof. Dr. P. A. Thiessen
Prof. Dr. M. v. Laue

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

D 11

Sonderdruck aus „Annalen der Physik“ 5. Folge, Band 34, Heft 5. 1939
Printed in Germany

I. Teil. Messungen des inneren Potentials an den polaren Tetraederflächen der Zinkblende

(Mit 4 Abbildungen)

A. Einleitung und Problemstellung

Die Erscheinungen der Elektronenbeugung zeigen im Vergleich mit den Röntgeninterferenzerscheinungen charakteristische Unterschiede, die in der starken elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kristallgitter und in der viel stärkeren unelastischen Streuung begründet sind. Wegen der hierdurch entstehenden rechnerischen Schwierigkeiten sind gewisse „anomale" Effekte der Elektronenbeugung in ihren Grundlagen und in ihrer Deutung unzureichend bekannt. Man neigt aber zu der Ansicht, daß gerade eine Klärung dieser Effekte, insbesondere der mit der Absorption zusammenhängenden Fragen, die Elektronenbeugung zu einem wertvollen und besonders aufschlußreichen Hilfsmittel zur Erkundung des Feinbaus von Oberflächen machen könnte.

Ein augenfälliger Ausdruck für die starke Wechselwirkung zwischen Kristall und Elektronen ist die Existenz eines Brechungsindex von solcher Größe, daß er nicht, wie in den meisten Fällen bei Röntgenstrahlen, vernachlässigt werden darf. Bei der Reflexion an Einkristallflächen ist es bekanntlich notwendig, für die Reflexe derjenigen Netzebenenschar, die der Oberfläche parallel ist, die Braggsche Formel in folgender Weise durch einen Brechungsindex μ zu modifizieren:

$$\sin^2 \vartheta = \frac{n^2 \lambda^2}{4 d^2} - (\mu^2 - 1). \tag{1}$$

(Hierbei bedeutet: λ die Wellenlänge; n die Ordnung des Reflexes; d den Netzebenenabstand; ϑ den Glanzwinkel.) Der Brechungsindex μ steht nach der Theorie von Bethe[1]) in Zusammenhang mit dem inneren Potential, d. h. dem räumlichen Mittelwert des elektrostatischen Potentials im Kristall:

$$\mu = \sqrt{1 + \frac{V_0}{E}}. \tag{2}$$

1) H. Bethe, Ann. d. Phys. **87**. S. 55. 1928.

(Hierbei bedeutet E die Beschleunigungsspannung.) Das innere Potential V_0 hat für alle bisher vermessenen Kristalle die Größenordnung von 10 Volt.

Aus den Messungen von Yamaguti und anderen Autoren[1]) ergab sich nun, daß man den Reflexen kleiner Ordnungszahlen, wenn man das innere Potential nach den Formeln (1) und (2) berechnet, einen kleineren Wert des inneren Potentials zuschreiben muß, der erst bei höheren Ordnungen allmählich einem konstanten Endwert zustrebt. Dieser Endwert entspricht dann dem wahren inneren Potential V_0.

Es war zunächst vermutet worden, daß dieser Effekt mit der geringen Eindringtiefe der Elektronen in Zusammenhang steht. Dieser Schluß erschien deshalb berechtigt, weil die Eindringtiefe offenbar stark vom Einfallswinkel abhängen muß, und man annehmen muß, daß bei sehr kleinem Einfallswinkel nur die obersten Netzebenen zur Wirkung kommen. Der Anstieg des inneren Potentials würde dann darauf hindeuten, daß man in den oberflächennahen Schichten einen anderen Potentialmittelwert ansetzen müßte als im Innern des Kristalls [v. Laue[2]) hat diskutiert, wie beim Übergang vom Vakuum in den Kristall hinein das innere Potential kontinuierlich von 0 auf den Wert V_0 im Innern ansteigen muß]. Anderseits könnten auch Änderungen in der Gitterkonstanten in der Nähe der Oberfläche den erwähnten Effekt hervorrufen.

Inzwischen wurde aber von S. Kikuchi[3]) gezeigt, daß allein auf Grund der dynamischen Theorie, ohne Berücksichtignng der Absorption, eine Erklärung dieser Erscheinungen möglich ist. Kikuchi berücksichtigt die Zusatzglieder der 2. Näherung in den dynamischen Potentialgrößen der Betheschen Theorie und gelangt zu dem Schluß, daß der Brechungsindex nicht nur vom nullten Fourierkoeffizienten V_{000} des Potentials, sondern auch von den höheren Koeffizienten V_{hkl} abhängt. Bei geeigneten Annahmen über die Größe der Fourierkoeffizienten ist so der erwähnte Anstieg des Brechungsindex erklärbar.

Trotzdem besteht natürlich die Möglichkeit, daß bei diesem Effekt mehrere Ursachen zusammenwirken, und die Frage, ob nicht auch die Absorption einen Einfluß auf den Ort des Intensitäts-

1) T. Yamaguti, Proc. Phys. Math. Soc. Jap. **16**. S. 95. 1934; **17**. S. 58. 1935; **18**. S. 372. 1936; S. Kikuchi u. S. Nakagawa, Ztschr. f. Phys. **88**. S. 757. 1934; S. Miyake, Scient. Pap. I. P. C. R. Tokyo **26**. S. 216. 1935.

2) M. v. Laue, Ann. d. Phys. [5] **4**. S. 1121. 1930.

3) S. Kikuchi, Scient. Pap. I. P. C. R. Tokyo **26**. S. 225. 1935. Vgl. auch die Arbeiten von W. D. Laschkarew (Ztschr. f. Phys. **86**. S. 797. 1933; **89**. S. 820. 1934), der mit Methoden der geometrischen Optik zu demselben Ergebnis gelangt.

maximums besitzt, schien uns einer experimentellen Prüfung wert zu sein. Eine Prüfungsmöglichkeit ergab sich aus folgender Überlegung:

Für alle Interferenzerscheinungen an Raumgittern gilt bekanntlich der Friedelsche Satz[1]), welcher besagt, daß man Schlüsse auf das Vorhandensein oder Fehlen eines Symmetriezentrums aus dem Interferenzbild allein nicht ziehen kann. Als Beispiel betrachten wir die Zinkblende, deren Gitter sich bekanntlich aus zwei kubisch-flächenzentrierten Einzelgittern der Komponenten, Zn und S, zusammensetzt, die gegeneinander um $^1/_4$ der Würfeldiagonale verschoben sind. Hierdurch werden die Raumdiagonalen zu polaren Achsen, und es gibt zwei verschiedene Arten von Tetraederflächen.

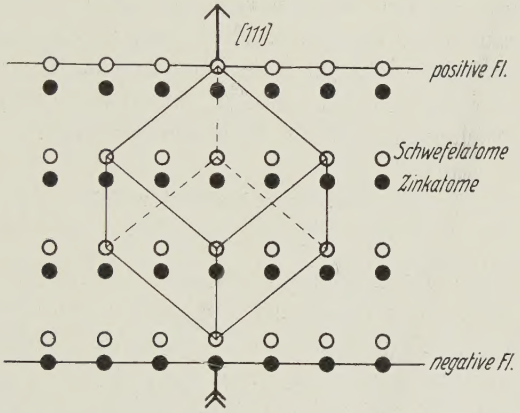


Abb. 1. Projektion des Zinkblendegitters auf die Fläche (1 1 $\bar{2}$)

Eine Projektion des Gitters auf die (1 1 $\bar{2}$)-Ebene zeigt die Abb. 1. Eine polare Achse verläuft in der Richtung des nach oben zeigenden Pfeiles. Die beiden polaren Flächen entsprechen der oberen und unteren Begrenzung des Punktschemas der Abbildung, d. h. es ist anzunehmen, daß die Oberfläche im einen Falle von Schwefelatomen, im andern von Zinkatomen gebildet wird. Das Röntgenbild der beiden polaren Tetraederflächen (1 1 1) und ($\bar{1}\,\bar{1}\,\bar{1}$) der Zinkblende ist gewönlich unter sonst gleichen Umständen identisch. Das ist aber nicht mehr der Fall, sobald bei der Interferenzerscheinung die Absorption eine merkbare Rolle spielt[2]); Coster, Knol und Prins[3]) haben gewisse Röntgenreflexe der beiden polaren Flächen der Zinkblende mit Frequenzen dicht unterhalb und oberhalb der Zn-Absorptions-

1) Vgl. z. B. W. L. Bragg, The Crystalline State, Vol. I, London 1933, S. 93 ff.
2) Darauf hat zuerst M. v. Laue [Ann. d. Phys. **50**. S. 433. 1916] hingewiesen.
3) D. Coster, K. S. Knol u. J. A. Prins, Ztschr. f. Phys. **63**. S. 345. 1930.

kante miteinander verglichen. Auf Grund der dabei auftretenden Intensitätsunterschiede konnten sie eine Methode zur Identifizierung der beiden polaren Flächen angeben.

Ganz ähnlich verhält es sich nun mit dem Brechungsindex für Elektronenstrahlen. Dieser müßte, wie man sich leicht überzeugen kann, — auch in den höheren Näherungen der Theorie — für entsprechende Reflexe von den beiden polaren Gegenflächen nach der reinen Interferenztheorie identisch sein. Wenn also im Experiment Unterschiede in den erwähnten Brechungsindizes gefunden würden, so wäre daraus zu entnehmen, daß es sich um keine reine Interferenzerscheinung handelt, sondern dabei andere Ursachen, z. B. also Absorption, mitwirken. Für die höheren Ordnungen sind diese Messungen nach den Angaben von Raether[1]) bereits mit negativem Erfolg versucht worden, d. h. der Endwert des inneren Potentials scheint für beide Flächen derselbe zu sein. Über Messungen des scheinbaren inneren Potentials für die niederen Ordnungen, die bisher nicht vorliegen, wird im folgenden berichtet.

B. Experimenteller Teil

1. Die Apparatur

Für diese Untersuchung wurde die Elektronenbeugungsapparatur benutzt, die seinerzeit, ebenso wie die verwendete Hochspannungsanlage, von P. A. Thiessen und Th. Schoon[2]) eingehend beschrieben worden ist. Zur Ausführung von Drehkristallaufnahmen wurde der Objektträger mit einer Vorrichtung versehen, die mit Hilfe eines Herzblattgetriebes eine gleichmäßige Schwenkung des Präparates um eine Achse senkrecht zur Einfallsebene bewirkte. Zur Bekämpfung von Aufladungserscheinungen, die bei so guten Isolatoren wie Zinkblende sehr leicht störend wirken, war die Möglichkeit vorgesehen, durch eine feine Kapillare einen langsamen Strom von Wasserstoff in die Umgebung des Präparates zu leiten. Hierdurch entstehen stets genug Ionen, um überschüssige Ladungen abzuführen, ohne daß durch den Gaszusatz das Beugungsbild wesentlich verschlechtert wird.

2. Die Kristalle

Es bereitete große Schwierigkeiten, ein für diese Untersuchung geeignetes Kristallmaterial zu gewinnen, d. h. Zinkblendekristalle zu finden, die am gleichen Individuum beide Arten von Tetraederflächen in gleich guter Qualität besitzen. Bekanntlich sind bei der Zink-

1) H. Raether, Ztschr. f. Phys. **78**. S. 532. 1932.
2) P. A. Thiessen u. Th. Schoon, Ztschr. f. phys. Chem. (B) **36**. S. 195. 1937.

blende im allgemeinen die Flächen der einen Sorte, nämlich die des sogenannten „positiven“ Tetraeders, besser ausgebildet, d. h. größer und von spiegelndem Glanz, während das „negative“ Tetraeder kleinere und mehr oder weniger matte Flächen aufweist. Nachschleifen und Polieren ist wegen der großen Weichheit der Kristalle nicht möglich. Nach einigen vergeblichen Versuchen gelang es, durch die freundliche Unterstützung der mineralogischen Universitätsinstitute in Berlin und Göttingen drei Kristalle zu bekommen, die den Anforderungen genügten [1]).

Der Fundort war in allen 3 Fällen Binnenthal im Kanton Wallis (Schweiz). An diesen 3 Kristallen, die wir mit *A*, *B* und *C* bezeichnen, waren Tetraederflächen beider Arten gut ausgebildet, die spiegelten und auch unter dem Mikroskop, wo sich nur wenige kleine Ätznarben und Spaltrisse zeigten, in der Qualität kaum voneinander zu unterscheiden waren. Der Durchmesser der Flächen lag zwischen 1 und 4 mm.

Kristall *A* stammte aus der Berliner mineralogischen Sammlung, war ein Einkristall von gelber Färbung und kleiner als die anderen. Die Kristalle *B* und *C*, beide aus dem Göttinger Institut, zeigten Zwillingsbildung. Indessen war es möglich, zur Reflexion des Elektronenstrahles solche Stellen der beiden polaren Flächen auszusuchen, die einer gemeinsamen Kante direkt benachbart waren und mit Bestimmtheit demselben Individuum angehörten. Die Kristalle *B* und *C* zeigten braune Färbung. Bedenken wegen der durch die Färbung angezeigten geringen Beimengungen von Eisen und anderen Fremdmetallen braucht man unseres Erachtens nicht zu haben, da Tillman [2]) gezeigt hat, daß derartige Beimengungen auf den Brechungsindex für Elektronenstrahlen keinen merkbaren Einfluß besitzen.

3. Die Identifizierung der Flächen

Die Polarität der Flächen wurde mit Hilfe des piezoelektrischen Effektes festgestellt. Nach den Angaben der oben erwähnten Untersuchung von Coster, Knol und Prins erhält diejenige Tetraederfläche, welche mit Schwefelatomen besetzt ist, durch einen normal auf diese Fläche ausgeübten Druck eine positive Ladung. Dies ist die nach dem Sprachgebrauch der Mineralogen als „positiv“ bezeichnete Flächenart (1 1 1).

---

1) Wir danken auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung der Kristalle Herrn Prof. Dr. Seifert, Berlin, und Herrn Prof. Dr. Drescher-Kaden, Göttingen.

2) I. R. Tillman, Phil. Mag. **18**. S. 656. 1934.

Da es nur auf die Feststellung des Vorzeichens des piezoelektrischen Effektes ankam, genügte eine sehr einfache Versuchsanordnung. Die eine Elektrode war ein kleiner Messingnapf, der auf einem Bernsteinsockel befestigt war. Die Kristalle wurden bis auf die zu untersuchende Fläche ganz mit Stanniol belegt und in ein Bett aus leicht zusammengeknülltem Stanniol, das sich in dem Messingnapf befand, eingedrückt. Auf die nach oben zeigende Fläche wurde, ebenfalls mit einer Stanniolzwischenlage, ein kleiner Stempel aufgesetzt, der mit Hilfe eines Hebels und eines Gewichtes mit etwa 1 kg belastet werden konnte. Der Stempel war geerdet und die Napfelektrode wurde mit dem Faden eines Wulffschen Einfadenelektrometers verbunden. Bei einer Empfindlichkeit von etwa 20 Skt./Volt ergaben sich Ausschläge von mehreren Skalenteilen. Von einem Einbetten der Kristalle in Woodsches Metall oder dergleichen wurde abgesehen, weil Zinkblendekristalle auch bei vorsichtiger Erwärmung sehr leicht springen können. Wir halten aber die beschriebene Versuchsanordnung für einwandfrei, da bei häufiger Wiederholung der Versuche die Richtung des Elektrometerausschlages für eine bestimmte Fläche immer die gleiche blieb.

4. Reinigung der Kristalle

Eine wichtige Vorbedingung für die Erzielung eines guten Elektroneninterferenzbildes ist eine gründliche Reinigung der Kristalle. Spuren von Fett und anderen undefinierbaren Verunreinigungen, die z. B. durch Berühren mit der Hand auf den Kristall übergehen, machen das Beugungsbild diffus oder bringen es ganz zum Verschwinden. Die Kristalle wurden mehrere Tage lang in organischen Lösungsmitteln gewaschen. Für die letzte Reinigung erwies sich sauberes Aceton als besonders geeignet. Häufig wurde eine erstaunliche Verbesserung des Beugungsbildes dadurch erzielt, daß die Kristalle in der Beugungskammer längere Zeit bei gutem Hochvakuum einem diffusen Elektronenstrahl ausgesetzt wurden.

5. Gang der Messung

Die so vorbereiteten Kristalle wurden mit einem Tropfen Cohesan auf den Objektträger aufgekittet und mit der zu untersuchenden Fläche genau in die Drehachse einjustiert. Dann wurde durch Beobachtung des Bildes auf dem Leuchtschirm die Fläche in den gewünschten rationalen Azimut — bei allen Aufnahmen wurde (1 1 0) gewählt[1]) — eingestellt. Dieses symmetrische Beugungsbild, das sich leicht genau einstellen läßt (vgl. Abb. 2), wurde gewählt,

1) „Azimut (1 1 0)“ soll bedeuten: Einfallsebene liegt parallel zu (1 1 0).

weil man aus den sehr gut vermeßbaren horizontalen Abständen der Reflexe, die nicht vom Brechungsindex beeinflußt werden, die Wellenlänge genau berechnen kann. Auf diese Weise kann man auf eine direkte Messung der Beschleunigungsspannung oder die übliche Testaufnahme mit Goldfolie verzichten.

Die Drehgeschwindigkeit war so reguliert, daß während einer Belichtungszeit von etwa 15 Sek. der in Frage kommende Winkelbereich einmal durchlaufen wurde.

Aufladungserscheinungen, die sich durch Flackern des Nullstrahles und des ganzen Beugungsbildes bemerkbar machen, wurden durch Einleiten von Wasserstoff — wie bereits oben erwähnt — zurückgedrängt. Nach mehrmaligem Probelauf, bei dem gröbere Justierfehler leicht zu erkennen waren, wurde die Aufnahme gemacht.

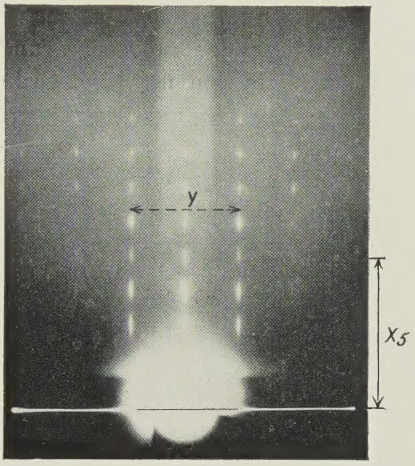


Abb. 2.
Zinkblende (1 1 1), Azimut (1 1 0), Drehkristallaufnahme

Die Beschleunigungsspannung der Elektronen war bei einigen Aufnahmen etwa 43000, bei den meisten etwa 54000 Volt, was de Broglie-wellen von etwa 5,65 bzw. $5{,}0 \cdot 10^{-2}$ Å entspricht.

6. Die Auswertung der Aufnahmen

Das „scheinbare innere Potential" wurde aus den Formeln (1) und (2) ausgerechnet, wobei die Ausmessung der Aufnahmen die Werte für λ bzw. $\sin \vartheta$ lieferte. Als Gitterkonstante wurde eingesetzt $d_{111} = \frac{5{,}42}{\sqrt{3}} = 3{,}13$ Å.

Zur Ermittlung von λ wurde, wie bereits oben erwähnt, der horizontale Abstand zweier Reflexe herangezogen. Am genauesten waren bei den meisten Platten die Reflexe der 6. Ordnung vermeßbar, also die in der Abb. 2 mit Y bezeichneten Abstände zwischen den Reflexen (6 8 4) und (6 4 8). In einem Koordinatenmeßmikroskop der Firma Zeiss konnte Y gut mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,01 mm bestimmt werden.

Der Abstand der Reflexe ($n\,n\,n$) vom Nullstrahl, in der Abbildung mit X_n bezeichnet, konnte durch direkte Vermessung nicht

in genügender Genauigkeit gewonnen werden. Es wurde deshalb von jeder Platte in der Vertikalen, welcher die Reflexe (*n n n*) angehören, mit Hilfe eines Zeiss schen Registrierphotometers eine Schwärzungskurve im Maßstabe 2 : 1 angefertigt. Aus einer derartigen Kurve (ein Beispiel zeigt Abb. 3) kann man unter Berücksichtigung der diffusen Grundschwärzung den Ort der Intensitätsmaxima in den niedrigen Ordnungen auf ± 0,3 mm, in den höheren

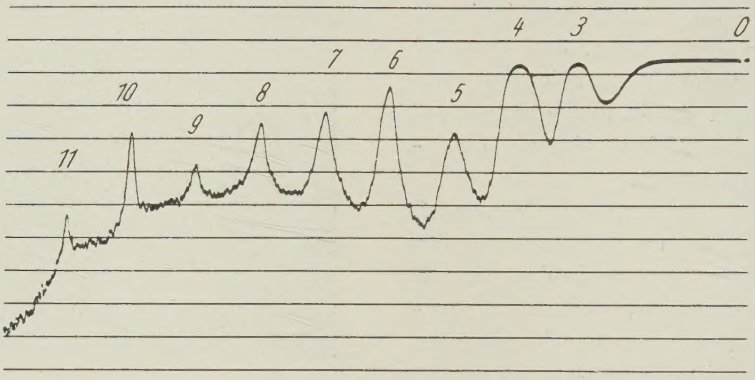


Abb. 3. Photogramm der Reflexreihe (*n n n*) (Mittelsenkrechte von Abb. 2)

auf ± 0,1 mm bestimmen. Die genaue Markierung des Nullstrahles wird durch kurzes Anlegen eines transversalen Wechselfeldes bewirkt, das den Strahl zu einem feinen Strich auseinanderzieht[1]). Diese Strichmarke ist auf der Abb. 2 deutlich zu sehen.

Der Term $\sin^2 \vartheta$ wurde in allen Fällen aus dem schiefwinkligen Dreieck berechnet, das aus den beiden Strahlen und der gemessenen Länge X_n gebildet wird. Die üblichen Vereinfachungen (Ersatz der schiefwinkligen durch rechtwinklige Dreiecke oder des Sinus durch den Tangens) wurden vermieden, da hierdurch das Resultat besonders in den höheren Ordnungen erheblich verfälscht werden kann.

7. Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1—3 zusammengestellt. Die Zahlen bedeuten das scheinbare innere Potential in Volt. Die eingeklammerten Zahlwerte beruhen auf Messungen, die aus irgendwelchen Gründen (fehlerhaftes Plattenmaterial, Fehler bei der Entwicklung, oder zu starke Grundschwärzung) bei der Mittelwertsbildung nur mit dem halben Gewicht angesetzt wurden. Die Mittelwerte sind in der letzten Spalte jeder Tabelle eingetragen.

Tab. 4 stellt die Mittelwerte der an allen 3 Kristallen gewonnenen Meßwerte zusammen.

1) P. A. Thiessen u. Th. Schoon, a. a. O.

Tabelle 1a

Kristall *A*, positive Fläche (1 1 1)

Nr.	Wellenlänge ($\cdot 10^{-2}$ Å)	Ordnungszahl *n* des Reflexes								Bemerkungen
		3	4	5	6	7	8	9	10	
81	5,64	—	(12,9)	—	14,0	13,7	13,4	11,2	10,7	
85	5,61	(10,6)	(11,3)	(13,5)	12,2	12,4	11,7	(9,8)	9,3	
87	5,66	10,2	12,0	—	14,5	14,7	15,9	—	—	
90	5,66	10,7	13,3	—	14,7	14,7	14,7	15,7	—	ohne H_2
92	5,66	12,7	13,6	—	14,8	15,5	15,5	15,3	17,3	ohne H_2
118	5,00	—	(9,5)	11,9	11,7	11,7	11,8	10,9	11,3	
119	5,01	(5,6	(8,8)	10,7	11,7	12,0	12,1	11,2	11,4	
120	5,01	(5,1)	(9,3)	9,9	11,5	11,7	11,4	11,3	11,1	
121	5,01	(6,3)	9,3	10,9	11,3	11,5	11,6	11,2	11,7	ohne H_2
122	5,01	—	(8,0)	9,0	10,3	10,6	10,9	12,2	10,1	
123	5,00	—	7,8	9,6	10,4	11,0	11,0	11,0	11,2	ohne H_2
125	4,99	(6,5)	11,0	13,4	12,6	13,0	13,3	12,6	13,5	
126	5,01	8,0	10,8	(12,3)	12,2	12,8	13,1	—	—	
Mittelwert:		9,0	10,8	11,1	12,5	12,7	12,8	12,1	11,7	

Tabelle 1b

Kristall *A*, negative Fläche ($\bar{1}\,\bar{1}\,\bar{1}$)

Nr.	Wellenlänge ($\cdot 10^{-2}$ Å)	Ordnungszahl *n* des Reflexes								Bemerkungen
		3	4	5	6	7	8	9	10	
96	5,67	(2,3)	5,1	—	10,7	10,0	10,0	—	9,1	
102	5,65	5,0	6,1	(8,6)	12,2	11,9	11,1	—	(11,5)	
103	5,65	(3,0)	6,5	—	11,1	11,0	11,1	(10,6)	10,0	
108	5,68	4,4	(9,5)	(9,3)	13,9	13,9	14,3	9,9	(13,0)	ohne H_2
109	5,05	4,2	(7,2)	(10,5)	12,7	12,3	11,6	10,3	9,6	
111	5,02	—	—	13,6	13,7	13,5	13,6	12,3	11,0	
112	5,03	—	(8,9)	(10,9)	13,6	13,5	13,5	12,45	12,5	
113	5,04	4,2	(6,8)	(11,0)	13,7	13,6	13,3	12,2	11,5	
114	4,99	(3,1)	5,8	(7,1)	11,5	11,9	11,8	11,0	10,1	
115	4,98	4,4	—	—	12,4	12,5	12,0	10,8	10,3	
116	4,98	(4,9)	(11,0)	(12,6)	13,1	12,8	12,3	12,8	12,2	
117	4,99	5,2	(12,6)	—	15,0	10,8	14,6	13,9	12,4	ohne H_2
Mittelwert:		4,3	7,4	10,8	12,8	12,3	12,4	11,7	11,0	

Tabelle 2a

Kristall *B*, positive Fläche (1 1 1)

Nr.	Wellenlänge ($\cdot 10^{-2}$ Å)	Ordnungszahl *n* des Reflexes								Bemerkungen
		3	4	5	6	7	8	9	10	
132	4,99	(10,8)	13,1	12,8	12,9	12,6	11,3	11,3	9,9	
133	4,97	(10,5)	13,1	14,2	13,4	12,3	11,1	9,8	8,7	ohne H_2
134	5,02	(11,9)	14,4	(14,0)	14,1	14,3	13,0	12,0	12,7	
135	5,01	(9,9)	12,3	12,7	13,7	14,2	13,5	(12,2)	12,2	ohne H_2
Mittelwert:		10,8	13,2	13,3	13,5	13,4	12,2	11,2	10,9	

Tabelle 2b

Kristall *B*, negative Fläche ($\bar{1}\,\bar{1}\,\bar{1}$)

Nr.	Wellenlänge ($\cdot 10^{-2}$ Å)	Ordnungszahl n des Reflexes								Bemerkungen
		3	4	5	6	7	8	9	10	
128	4,99	6,5	9,0	9,8	10,3	11,4	10,5	(9,0)	9,3	
129	5,00	7,1	9,3	10,4	11,3	11,0	10,3	10,3	8,9	ohne H_2
130	4,98	6,9	8,5	(9,4)	10,0	9,8	9,2	6,9	7,3	
131	4,98	(5,4)	8,2	9,0	10,1	10,6	9,6	(8,3)	9,6	ohne H_2
Mittelwert:		6,6	8,8	9,7	10,4	10,7	9,9	8,6	8,8	

Tabelle 3a

Kristall *C*, positive Fläche (1 1 1)

Nr.	Wellenlänge ($\cdot 10^{-2}$ Å)	Ordnungszahl n des Reflexes								Bemerkungen
		3	4	5	6	7	8	9	10	
140	5,01	(11,2)	12,3	10,3	12,7	12,0	12,2	10,5	10,4	
141	5,02	—	12,4	(11,8)	13,2	12,4	12,5	11,6	—	
142	5,00		(11,1)	—	12,3	13,7	12,3	8,9	—	
143	5,01	—	10,2	(12,0)	11,2	11,3	10,2	(8,8)	(9,5)	
Mittelwert:		(11,2)	11,5	11,1	12,4	12,4	11,8	10,1	10,1	

Tabelle 3b

Kristall C, negative Fläche ($\bar{1}\,\bar{1}\,\bar{1}$)

Nr.	Wellenlänge ($\cdot 10^{-2}$ Å)	Ordnungszahl n des Reflexes								Bemerkungen
		3	4	5	6	7	8	9	10	
136	5,00	5,6	7,9	9,2	10,2	11,4	10,3	(9,7)	(10,0)	
137	5,01	5,4	6,9	(8,4)	10,2	10,1	9,2	7,4	—	
138	5,02	5,5	7,0	9,0	9,5	10,6	10,8	9,5	12,0	
139	5,01	4,8	6,0	8,0	8,7	8,5	6,9	(9,3)	(6,8)	
Mittelwert:		5,3	7,0	8,7	9,7	10,2	9,3	8,8	10,2	

Tabelle 4

Ordnungszahl n des Reflexes	Scheinbares inneres Potential in Volt, errechnet aus den Reflexen der	
	positiven Fläche (1 1 1)	negativen Fläche ($\bar{1}\,\bar{1}\,\bar{1}$)
3	9,6 ± 2,3	5,1 ± 1,2
4	11,5 ± 1,9	7,6 ± 1,7
5	11,7 ± 1,6	9,8 ± 1,6
6	12,7 ± 1,3	11,7 ± 1,7
7	12,8 ± 1,3	11,6 ± 1,4
8	12,5 ± 1,5	11,3 ± 1,9
9	11,6 ± 1,7	10,5 ± 1,9
10	11,4 ± 2,0	10,4 ± 1,6

Die experimentellen mittleren Fehler der Mittelwerte findet man ebenfalls in Tab. 4. Sie stimmen gut überein mit den Fehlergrenzen, die man mit Hilfe der Formel (1) und (2) gewinnt, wenn man die im vorigen Abschnitt für X und Y angegebenen Meßfehler

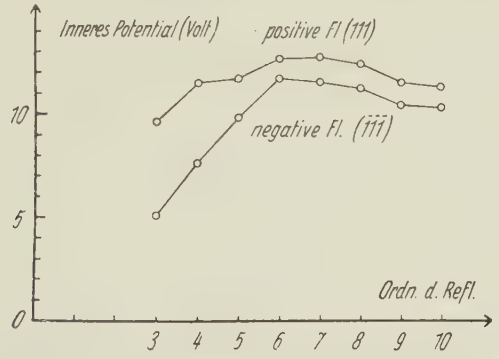


Abb. 4. Abhängigkeit des „scheinbaren inneren Potentials" von der Ordnung der Reflexion an den beiden polaren Tetraederflächen der Zinkblende

ansetzt. Es ergibt sich für die 4. Ordnung ein mittlerer Fehler von $\pm$ 1,4 Volt, für die 10. Ordnung ein solcher von $\pm$ 1,7 Volt. Das Ergebnis ist in Abb. 4 graphisch dargestellt.

8. Bemerkungen

Um etwaige Justierfehler auszugleichen, und um den Mittelwert vom Einfluß der Inhomogenitäten der Oberfläche (gröbere Fehlstellen oder Ätznarben) freizuhalten, wurde im allgemeinen nach jeder 2. Aufnahme der Kristall aus der Apparatur herausgenommen und neu einjustiert. Diejenigen Aufnahmen, die in der gleichen Justierung ausgeführt wurden, sind in den letzten Spalten der Tabellen 1 bis 3 durch geschweifte Klammern verbunden.

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß stärkere Inhomogenitäten der Flächen den Brechungsindex stark beeinflussen können. An einem von uns früher untersuchten Kristall wurde für die negative Fläche in den niedrigen Ordnungen ein höheres Potential gefunden als für die positive. Diesem Ergebnis wurde aber deshalb kein Wert beigelegt, weil an den Flächen schon mit bloßem Auge starke Ätznarben erkennbar, und die beiden polaren Flächen offensichtlich qualitativ nicht gleichwertig waren.

Bei einigen Aufnahmen wurde trotz geringfügiger Aufladungserscheinungen kein Wasserstoff in die Beugungskammer eingeleitet. Diese Aufnahmen sind in der letzten Spalte der Tabellen besonders

gekennzeichnet. Wie ein Vergleich der Ergebnisse dieser Aufnahmen mit den übrigen zeigt, haben die Aufladungserscheinungen auf den Brechungsindex keinen merkbaren Einfluß.

Zusammenfassung

Elektronenbeugungsmessungen an den beiden polaren Tetraederflächen der Zinkblende ergeben für das scheinbare innere Potential in den niederen Reflexionsordnungen verschiedene Werte, deren Abweichungen außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Die für die positive (1 1 1)-Fläche errechneten Werte liegen durchweg höher.

Es wird vermutet, daß diese Unterschiede auf den Einfluß der Absorption zurückzuführen sind. Ob noch andere Annahmen zur Erklärung herangezogen werden müssen, z. B. Unterschiede im Feinbau der beiden Oberflächen (submikroskopische Rauhigkeit, verschiedene adsorbierte Fremdstoffschichten, Unterschiede in den Gitterkonstanten), kann zunächst noch nicht entschieden werden. Ein Versuch, die Absorption im Rahmen der Betheschen Theorie zu berücksichtigen, soll im zweiten Teil dieser Arbeit gegeben werden.

II. Teil. Versuch eines formalen Absorptionsansatzes im Rahmen der Betheschen Theorie

(Mit 3 Abbildungen)

1. Einleitung

Im Hinblick auf die vorstehend mitgeteilten experimentellen Ergebnisse bei der Reflexion schneller Elektronen an den Tetraederflächen der Zinkblende soll es die Aufgabe der folgenden Untersuchung sein, über den Einfluß der Absorption auf die Lage der Intensitätsmaxima auf theoretischem Wege Aussagen zu machen.

Ein Versuch, die Theorie der Elektronenbeugung durch eine Berücksichtigung der Absorption zu vervollständigen, ist bereits von J. W. Harding[1]) unternommen worden. Seine Theorie lehnt sich an eine Methode an, die seiner Zeit von Darwin[2]) für die Röntgeninterferenzen entwickelt worden war. Das Kristallgitter wird dort nach Art des bekannten Kronigschen Modells[3]) idealisiert. Für jede Netzebene, repräsentiert durch eine unendlich hohe und unendlich dünne „rechtwinklige Potentialbarriere", wird das Reflexionsvermögen und die Absorption einzeln in Rechnung gesetzt. Die Wechselwirkung der Strahlen im Innern des Kristalls wird nachträglich berücksichtigt.

So angemessen diese Methode für diejenigen Probleme sein mag, auf die sich die Hardingschen Berechnungen beziehen, d. h. also adsorbierte Fremdstoffschichten oder Gitterkontraktion an der Oberfläche, so wenig erscheint es möglich, daß ein derartig idealisiertes Modell die Erscheinungen des Brechungsindex, um die es sich hier handelt, richtig wiederzugeben vermag.

Es soll deshalb hier an dem konkreten Beispiel des I. Teiles dieser Untersuchung — den (1 1 1)- und ($\bar{1}\,\bar{1}\,\bar{1}$)-Reflexionen der Zink-

1) J. W. Harding, Phil. Mag. (7) **23**. S. 271. 1937; vgl. auch J. Farineau, Journ. de phys. Ra. (7) **9**. S. 157. 1938.

2) C. G. Darwin, Phil. Mag. **27**. S. 315 u. 675. 1914; **43**. S. 800. 1922.

3) R. de L. Kronig u. W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. (A) **130**. S. 499. 1931.

blende — ein einfacher, formaler Ansatz durchgerechnet werden, der die Absorption in den Rahmen der Betheschen Theorie einfügt.

2. Die Grundgleichungen nach Bethe[1])

Wir gehen wie H. Bethe aus von der Schrödingergleichung in der Form:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m e}{h^2}(E + V)\psi = 0. \tag{1}$$

Der Ansatz monochromatischer, ebener Wellen im Vakuum ($V = 0$)

$$\psi = e^{2\pi i (\mathfrak{K}^{(v)} \mathfrak{r})} \tag{2}$$

ergibt für die Vakuumwellenzahl

$$|\mathfrak{K}^{(v)}| = \frac{1}{\lambda} = \sqrt{\frac{2 m e E}{h^2}}. \tag{3}$$

Das Potential des Kristalls wird dargestellt durch die 3fache Fourierreihe

$$V = \sum_g V_g e^{2\pi i (\mathfrak{b}_g \mathfrak{r})}. \tag{4}$$

$\mathfrak{b}_g$ ist ein Vektor des reziproken Gitters (der Index g vertritt ein Indextripel g_1, g_2, g_3), V besitzt also die Periodizität des Gitters.

Die Wellenfunktion im Kristall wird in üblicher Weise als Superposition ebener Wellen aufgefaßt:

$$\psi = \sum_g \psi_g \cdot e^{2\pi i (\mathfrak{K}_g \mathfrak{r})}. \tag{5}$$

Hierbei ist

$$\mathfrak{K}_g = \mathfrak{K}_0 + \mathfrak{b}_g. \tag{6}$$

Auf Grund dieses Ansatzes, mit der Abkürzung

$$v_g = \frac{2 m e}{h^2} V_g = \frac{V_g}{E \cdot \lambda^2} \tag{7}$$

(λ bedeutet immer die Vakuumwellenlänge), erhält man für die Amplituden ψ_g das folgende System von unendlich vielen linearen Gleichungen:

$$[\mathfrak{K}^{(v)\,2} + v_0 - \mathfrak{K}_g^{\,2}]\psi_g + \sum_{\substack{h \\ h \neq g}}{}' v_{g-h}\psi_h = 0, \tag{8}$$

für alle Indizes g.

3. Der Absorptionsansatz

Die Einführung der Absorption kann nun in ganz ähnlicher Weise geschehen, wie es in der Optik üblich ist. Dort wird be-

1) H. Bethe, Ann. d. Phys. 87. S. 55. 1928; vgl. auch Handb. d. Phys. XXIV/2, S. 368ff.

kanntlich einer Dämpfung der Strahlen dadurch Rechnung getragen, daß formal mit einem komplexen Brechungsindex gerechnet wird. Die Wellengleichung erhält also einen komplexen Koeffizienten.

Das bedeutet, auf den Fall der Elektronenwellen übertragen, daß wir in die Schrödingergleichung eine komplexe Potentialfunktion einsetzen[1]). Wir tun dies, indem wir zu jedem Fourierkoeffizienten V_g einen Faktor $(1 + i \cdot \varkappa_g)$ hinzufügen.

Für eine erste Näherung wollen wir festsetzen, daß die Größen $\varkappa_g$ für alle g die gleichen sind. (Die Absorption im Kristall soll also an den gleichen Stellen ihre Maxima und Minima besitzen, wie die Potentialfunktion; wir wollen darüber hinwegsehen, daß in jeder Elementarzelle auch Bereiche mit schwach negativem Potential existieren.)

Aus dem Ansatz $V_g' = V_g \cdot (1 + i \cdot \varkappa)$ für die Fourierkoeffizienten des Potentials ergeben sich im Kristall komplexe Wellenvektoren auch außerhalb der Gebiete der Selektivreflexion. Das ist aber mit einer Schwächung der Wellen in der Fortschreitungsrichtung gleichbedeutend, sofern der Imaginärteil des Wellenvektors positiv ist.

4. Die Größenordnung der Absorptionskonstante $\varkappa$

Der Zahlenwert der Konstante $\varkappa$ kann durch die Forderung ungefähr festgelegt werden, daß sich für eine einzelne ebene Welle im Kristall die richtige Größenordnung für den Absorptionskoeffizienten ergeben muß.

Die einzigen uns bekannten Messungen der Absorption von Kathodenstrahlen an Einkristallen, die wir hierfür heranziehen können, sind von Kirchner[2]) im Jahre 1932 an dünnen Glimmerplättchen ausgeführt worden. Er fand mit 50 kV-Elektronen bei senkrechtem Einfall für den Absorptionskoeffizienten ϱ gemäß der Formel $I = I_0 \, e^{-\varrho \cdot D}$ (I = elektrometrisch gemessene Intensität, D = Kristalldicke) den Zahlenwert

$$\varrho \simeq 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}.$$

Das entspricht einer Eindringtiefe von etwa 500 Å (d. h. auf dieser Strecke wird die Intensität auf den e-ten Teil geschwächt.) Es bleibt uns nichts anderes übrig, als anzunehmen, daß für die Zinkblende die Größenordnung von ϱ die gleiche bleibt.

---

1) Auf diese Möglichkeit ist schon von verschiedener Seite hingewiesen worden, vgl. z. B. E. Lamla, Ann. d. Phys. [5] **32**. S. 181. 1938. Eine theoretische Begründung dieses Verfahrens soll von G. Molière für die Theorie der Röntgeninterferenzen in einer demnächst erscheinenden Arbeit gegeben werden. Wir wollen hier diesen Ansatz als rein formal betrachten.

2) F. Kirchner, Ann. d. Phys. [5] **13**. S. 38. 1932.

Eine weitere Schwierigkeit besteht in folgendem: Wegen der von Kirchner gefundenen starken Richtungsabhängigkeit der Schwächung kann es sich dabei, wie er hervorhebt, nicht um wahre Absorption handeln, sondern vorwiegend um Extinktion, d. h. Schwächung durch Braggsche Reflexionen an den Netzebenen des Kristalls. Im Hinblick auf den formalen Charakter unseres Ansatzes und auf den Näherungsgrad unserer folgenden Rechnungen — wir beabsichtigen nicht über die einfachste Näherung unter Berücksichtigung von zwei Strahlen hinauszugehen — wollen wir feststellen, daß es uns nur auf die Tatsache einer Schwächung der Strahlen im Kristall ohne Rücksicht auf deren Ursache ankommen soll. Wir wollen also im folgenden unter „Absorption" die Summe von wahrer Absorption (unter Mitwirkung von Energieumwandlungen, und Extinktion (gleichzeitiges Auftreten mehrerer Strahlen; Mehrfachstreuung) verstehen.

Wenn wir im Kristall nur eine einzelne Welle zulassen (z. B. die mit der Amplitude ψ_0) erhalten wir aus Gl. (8) für die Wellenzahl

$$|\mathfrak{K}_0| = (\mathfrak{K}^{(v)^2} + v_0')^{1/2} = \frac{1}{\lambda} \cdot \left(1 + \frac{V_0'}{E}\right)^{1/2}.$$

Für v_0' ist hier der komplexe Wert $v_0(1 + i \cdot \varkappa)$ einzusetzen. Die Ausführung der Wurzel ergibt (unter der sicher erfüllten Voraussetzung, daß $\varkappa$ klein und V_0 klein gegen E ist)

$$|\mathfrak{K}_0| \simeq \frac{\mu}{\lambda} + i \cdot \frac{\varkappa \cdot V_0}{2\lambda \cdot E}$$

mit der Abkürzung

$$\mu = \sqrt{1 + \frac{V_0}{E}}.$$

Die Welle im Kristall wird

$$\psi_0 \cdot e^{2\pi i (\mathfrak{K}_0 \mathfrak{r})} \simeq \psi_0 \cdot e^{-\frac{\pi \cdot \varkappa \cdot V_0}{\lambda \cdot E} (\mathfrak{s} \mathfrak{r})} \cdot e^{2\pi i \frac{\mu}{\lambda} (\mathfrak{s} \mathfrak{r})}$$

($\mathfrak{s}$ ist der Einheitsvektor der Ausbreitungsrichtung).

Der Absorptionskoeffizient ist also

$$\varrho = \frac{\pi \cdot \varkappa \cdot V_0}{\lambda \cdot E}$$

und mit dem Kirchnerschen Wert für ϱ erhält man

$$\varkappa = \varrho \frac{\lambda \cdot E}{\pi \cdot V_0} \simeq 2 \cdot 10^5 \frac{5 \cdot 10^{-10} \cdot 5 \cdot 10^4}{3 \cdot 10} \simeq \mathbf{0{,}2}.$$

5. Durchführung des Betheschen Ansatzes für zwei Kristallwellen

Wie bereits oben betont, wollen wir das Wellenfeld im Kristall in der Weise vereinfachen, daß wir uns auf 2 Strahlen beschränken,

d. h. wir betrachten in dem Gleichungssystem (8) alle Amplituden außer ψ_0 und ψ_g als so klein, daß nur 2 Gleichungen der Form

$$(8a) \qquad \begin{cases} (\mathfrak{K}^{(v)^2} + v_0' - \mathfrak{K}_0^2) \cdot \psi_0 + v'_{-g} \cdot \psi_g = 0, \\ v'_{+g} \cdot \psi_0 + (\mathfrak{K}^{(v)^2} + v_0' - \mathfrak{K}_g^2) \cdot \psi_g = 0 \end{cases}$$

übrig bleiben, wobei wir also die Größen v_g durch $v_g' = v_g(1 + i \cdot \varkappa)$ ersetzt haben.

Bedingung für ihre Auflösbarkeit ist

$$(9) \qquad \text{Det.} \begin{vmatrix} (\mathfrak{K}^{(v)^2} + v_0' - \mathfrak{K}_0^2) & v'_{-g} \\ v'_{+g} & (\mathfrak{K}^{(v)^2} + v_0' - \mathfrak{K}_g^2) \end{vmatrix} = 0.$$

Der Kristall sei durch eine ebene Oberfläche ($z = 0$) begrenzt. Die z-Achse zeige in das Vakuum hinein. In der negativen z-Richtung wird der Kristall als unbegrenzt ausgedehnt gedacht.

Im Vakuum ($z > 0$) seien nur vorhanden:

die einfallende Welle $\qquad \Psi_0 \cdot e^{2\pi i \left(\mathfrak{K}_0^{(v)} \mathfrak{r}\right)}$

und eine reflektierte Welle $\qquad \Psi_g \cdot e^{2\pi i \left(\mathfrak{K}_g^{(v)} \mathfrak{r}\right)}$.

Es werden nur solche Reflexionen betrachtet, die von den Netzebenen herrühren, die der Oberfläche parallel sind.

Es sei t der Tangential-Einheitsvektor, gleichlaufend mit der Projektion des einfallenden Strahles auf die Oberfläche; n der Normal-Einheitsvektor der Oberfläche, ins Vakuum zeigend. Dann haben alle Wellenvektoren im Kristall und im Vakuum die gleiche Tangentialkomponente $T = \frac{\cos \vartheta}{\lambda}$.

Setzen wir ferner $(\mathfrak{K}_0^{(v)} \mathfrak{n}) = -N \qquad \left(N = \frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)$,

so ist $\qquad (\mathfrak{K}_g^{(v)} \mathfrak{n}) = +N \qquad \left(\text{wegen } |\mathfrak{K}_0^{(v)}| = |\mathfrak{K}_g^{(v)}| = \frac{1}{\lambda}\right)$.

Im Kristall ist nach Gl. (6)

$$\mathfrak{K}_g - \mathfrak{K}_0 = \mathfrak{b}_g,$$

und $\mathfrak{b}_g$ hat die Richtung der Kristallnormale n. Die Braggsche Bedingung ist dann genau erfüllt, wenn $|\mathfrak{K}_g| = |\mathfrak{K}_0|$ ist, d. h. die Beträge der Normalkomponenten beider Wellenvektoren müssen gleich dem halben Betrag des Vektors im reziproken Gitter $\mathfrak{b}_g$ sein:

$$|(\mathfrak{K}_0 \mathfrak{n})| = |(\mathfrak{K}_g \mathfrak{n})| = \frac{1}{2} |\mathfrak{b}_g|.$$

Die Abweichung von der Braggschen Bedingung kennzeichnen wir durch eine gemäß der Abb. 1 definierte Größe δ[1]).

1) Wir benutzen hier dieselbe Methode wie S. Kikuchi, Scient. pap. I. P. C. R. Tok. **26**, S. 230, 1935.

Die Normalkomponenten der Wellenvektoren im Kristall werden, mit der Abkürzung $\frac{1}{2}|\mathfrak{b}_g| = B$:

$$(10) \qquad \begin{cases} (\mathfrak{K}_0 \mathfrak{n}) = -(B+\delta) \\ (\mathfrak{K}_g \mathfrak{n}) = +(B-\delta) \end{cases}$$

(Da $|\mathfrak{K}_0| \simeq |\mathfrak{K}_g|$ sein soll, wird $\delta^2 \ll B^2$ sein.)

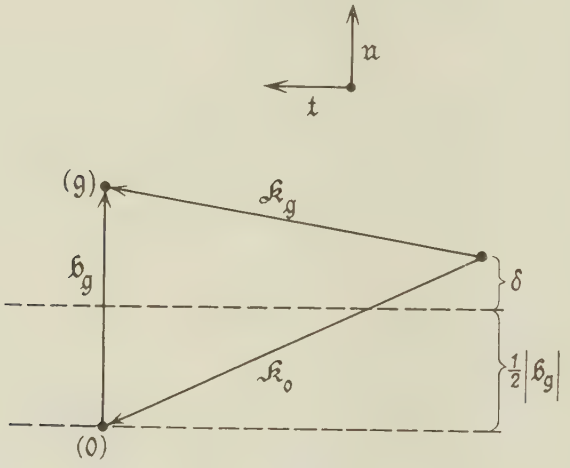


Abb. 1

Es ist also

$$\mathfrak{K}_0^2 = T^2 + (B+\delta)^2$$
$$\mathfrak{K}_g^2 = T^2 + (B-\delta)^2$$

Aus der Bedingung (9) wird damit als Bestimmungsgleichung für δ:

$$(9a) \qquad \text{Det.} \begin{vmatrix} [N^2 + v_0' - (B+\delta)^2] & v'_{-g} \\ v'_{+g} & [N^2 + v_0' - (B-\delta)^2] \end{vmatrix} = 0$$

oder

$$(10) \qquad \delta^2 = (N^2 + v_0' + B^2) - [4B^2(N^2 + v_0') + v'_{+g} \cdot v'_{-g}]^{1/2}.$$

Da $\delta^2 \ll B^2$ ist, kann vor der Wurzel nur das $-$-Zeichen in Betracht kommen.

Es ergibt sich also

$$(11) \qquad \delta = \pm \left\{ [N^2 + v_0' + B^2] - [4B^2(N^2 + v_0') + v'_{+g} \cdot v'_{-g}]^{1/2} \right\}^{1/2}.$$

Um über das Vorzeichen dieser Wurzel eine Entscheidung zu treffen, wollen wir die Funktion $\delta(N)$ untersuchen. Ohne Berücksichtigung der Absorption ($\varkappa = 0$) haben wir für v_0' und $v'_{+g} \cdot v'_{-g}$ reelle Werte, also v_0 bzw. $|v_g|^2$, einzusetzen. δ ist also entweder

reell oder rein imaginär (nämlich je nachdem ob $[N^2 + v_0 - B^2] >$ oder $< |v_g|$ ist). Bei endlichem $\varkappa$ dagegen ist δ immer eine komplexe Funktion (vgl. die Abb. 2b).

Wenn wir jetzt die Kristallwelle (x-Achse in Richtung t)

$$\psi_0 \cdot e^{2\pi i (\mathfrak{K}_0 \mathfrak{r})} = \psi_0 \cdot e^{2\pi i [-(B+\delta)\cdot z + T \cdot x]}$$

betrachten, die wir als Fortsetzung des einfallenden Strahles ansehen wollen, so sehen wir, daß ihre Amplitude in der negativen z-Richtung, d. h. auf ihrem Wege in den Kristall hinein, entweder geschwächt wird oder unbegrenzt wächst, je nachdem ob δ einen positiven oder negativen Imaginärteil besitzt. Offensichtlich ist nur der erste Fall physikalisch sinnvoll, d. h. dasjenige Vorzeichen der Wurzel in Gl. (11) ist richtig, für welches sich ein positiver Imaginärteil für δ ergibt. Wie die nähere Diskussion (vgl. unten Abb. 2b) zeigt, ergibt es sich auf diese Weise, daß für die Wurzel in Gl. (11) das positive Vorzeichen gewählt werden muß.

Mit dem so bestimmten δ wird die Wellenfunktion im Kristall

$$\psi = [\psi_0 \cdot e^{-2\pi i (B+\delta) z} + \psi_g \cdot e^{2\pi i (B-\delta) z}] \cdot e^{2\pi i \cdot T x} . \tag{12}$$

Das Verhältnis der Amplituden der beiden Kristallwellen ist nach Gl. (8a) und (10)

$$\frac{\psi_g}{\psi_0} = \frac{1}{v'_{-g}} [(B+\delta)^2 - (N^2 + v_0')] . \tag{13}$$

6. Grenzbedingungen

An der Grenzfläche zwischen Kristall und Vakuum ($z = 0$) muß sowohl die Wellenfunktion als auch die Normalkomponente ihres Gradienten stetig sein. Das führt zu den beiden Gleichungen

$$\Psi_0 + \Psi_g = \psi_0 + \psi_g \tag{14}$$

und

$$N(-\Psi_0 + \Psi_g) = -(B+\delta)\psi_0 + (B-\delta)\psi_g . \tag{15}$$

7. Die Intensitätsformel

Durch Elimination von ψ_0 und ψ_g folgt aus den Gl. (13), (14) und (15) für das Amplitudenverhältnis der beiden Vakuumwellen als Funktion von $N\left(= \frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)$:

$$\frac{\Psi_g}{\Psi_0} = \frac{(N - B - \delta) v'_{-g} + (N + B - \delta)[(B+\delta)^2 - (N^2 + v_0')]}{(N + B + \delta) v'_{-g} + (N - B + \delta)[(B+\delta)^2 - (N^2 + v_0')]} . \tag{16}$$

Die Intensität des reflektierten Strahles ist

$$J = \left| \frac{\Psi_g}{\Psi_0} \right|^2 . \tag{17}$$

S. Kikuchi benutzt in der zitierten Arbeit zur Gewinnung der Intensitätsformel einen etwas anderen Weg. Einerseits geht er von einer von Peierls angegebenen Methode der wellenmechanischen Störungsrechnung aus, die in ihrem Näherungsgrade aber dem hier verwendeten, einfacheren Betheschen Verfahren gleichkommt. Ferner entscheidet sich Kikuchi in der Formel (11) nicht, wie wir es hier nur auf Grund unserer Absorptionsannahme tun konnten, aus physikalischen Gründen für ein bestimmtes Vorzeichen der Wurzel. Er läßt beide Vorzeichen und damit zwei verschiedene Hauptstrahlenpaare im Kristall als dynamisch möglich zu. Zur Bestimmung der Amplituden ist es dann nötig, den Kristall als planparallele Platte der Dicke D zu betrachten und eine weitere Grenzbedingung an der Gegenfläche hinzunehmen. In einer etwas anderen Schreibweise und ohne die von Kikuchi eingeführten weiteren Vereinfachungen ergibt sich dann für das Verhältnis der Amplituden der reflektierten und einfallenden Welle die Formel

$$\frac{\Psi_g}{\Psi_0} = \frac{1 - e^{4\pi i \delta D}}{A_1 - A_2 \cdot e^{4\pi i \delta D}} \tag{16a}$$

mit

$$A_1 = \frac{(N + B + \delta)\, v'_{-g} + (N - B + \delta)\,[(B + \delta)^2 - (N^2 + v'_0)]}{(N - B - \delta)\, v'_{-g} + (N + B - \delta)\,[(B + \delta)^2 - (N^2 + v'_0)]},$$

$$A_2 = \frac{(N + B - \delta)\, v'_{-g} + (N - B - \delta)\,[(B - \delta)^2 - (N^2 + v'_0)]}{(N - B + \delta)\, v'_{-g} + (N + B + \delta)\,[(B - \delta)^2 - (N^2 + v'_0)]}.$$

δ bedeutet hierbei den positiven Wert der Wurzel in Gl. (11).

In allen praktischen Fällen, d. h. bei endlicher Größe unserer Absorptionskonstante $\varkappa$, besitzt nun δ immer — auch außerhalb des Gebietes der Selektivreflexion — einen positiven Imaginärteil. In diesem Falle besteht der Ausdruck $e^{4\pi i \delta D}$ aus einer periodischen Funktion, welche die Kristalldicke D im Argument enthält, multipliziert mit einem Dämpfungsfaktor, der für normale Kristalldicken (Größenordnung Millimeter) außerordentlich klein wird. Gl. (16a) geht dann in unsere Gl. (16) über, da der reziproke Wert von A_1 gleich der rechten Seite von Gl. (16) ist.

8. Diskussion der Intensitätsformel

Wir wollen unsere Intensitätsformel (16/17) für einen bestimmten Spezialfall diskutieren. Wir wählen hierfür die Reflexe der 4. Ordnung an den Tetraederflächen der Zinkblende.

Da die Potentialverteilung der Zinkblende noch unbekannt ist, und für ihre Berechnung in der Literatur keine Unterlagen vorhanden sind, ist es notwendig, für den Fourierkoeffizienten V_{444}

eine willkürliche Festsetzung zu treffen, die den wahren Verhältnissen wenigstens nahe kommen dürfte.

Wir wählen eine einfach periodische Potentialfunktion, die durch ein trigonometrisches Interpolationsverfahren so bestimmt ist, daß sie der wirklichen Verteilung der (111)-Netzebenen der Zinkblende entspricht (vgl. Abb. 1 im I. Teil), d. h. an den Stellen 0 und $^1/_4$ jeder Periode liegen Potentialmaxima, deren Höhen sich wie die Ordnungszahlen der beiden Komponenten Zn und S, also wie 30 : 16 verhalten. Der nullte Fourierkoeffizient V_0 unserer Funktion ist entsprechend den experimentellen Ergebnissen an Zinkblende auf 12 Volt festgelegt. Alle höheren Koeffizienten von V_5 ab sind $= 0$ gesetzt. Für den 4. Fourierkoeffizienten ergibt sich unter diesen Voraussetzungen

$$V_4 = 10{,}8 + i \cdot 2{,}6.$$

Unter Zugrundelegung dieses Wertes haben wir einerseits für $\varkappa = 0$, anderseits für $\varkappa = 0{,}2$ unsere Größe δ nach der Formel (11) und die reflektierte Intensität nach Formel (16) und (17) als Funktion von $N\left(= \frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right)$ ausgerechnet. Das Ergebnis zeigen die Abb. 2 und 3.

Die Funktion δ im Falle $\varkappa = 0$ (Abb. 2a) ist im Gebiete

$$\left|\sin^2\vartheta - \left(\frac{n^2\lambda^2}{4d^2} - \frac{V_0}{E}\right)\right| < \left|\frac{V_g}{E}\right|$$

rein imaginär und außerhalb dieses Gebietes reell. Die Vorzeichen der einzelnen Äste der Funktion ergeben sich, wie in der Abbildung gezeichnet, wenn man von der komplexen Funktion δ mit endlichem $\varkappa$ (Abb. 2b) zur Grenze $\varkappa \longrightarrow 0$ übergeht.

Im Falle $\varkappa = 0{,}2$ ist δ komplex (Abb. 2b). Der Imaginärteil ist immer positiv. Der Realteil besitzt eine Nullstelle *in der Nähe* der Stelle

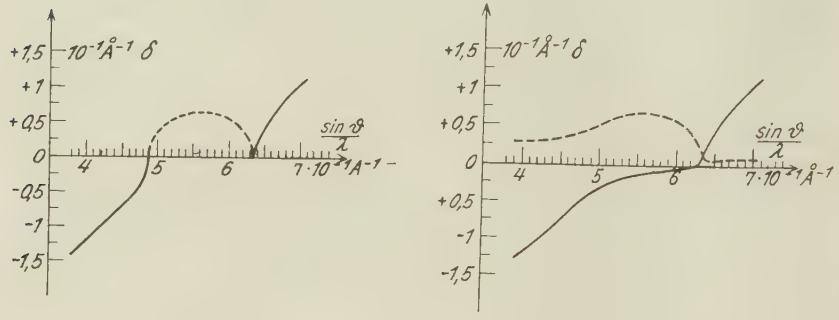
$$\sin\vartheta = \sqrt{\frac{n^2\lambda^2}{4d^2} - \frac{V_0 - |V_g|}{E}}$$

(der bei größeren Winkeln gelegenen Grenze des imaginären Gebietes von δ im Falle $\varkappa = 0$). Für große und kleine Winkel stimmt der Realteil von $\delta_{\varkappa=0{,}2}$ mit den reellen Ästen von $\delta_{\varkappa=0}$ überein.

Die Intensitätsfunktion I im Falle $\varkappa = 0$ (Abb. 3a) hat für imaginäres δ den Wert 1 (Gebiet der Selektivreflexion). Der Intensitätsabfall zu beiden Seiten des Reflexes ist symmetrisch.

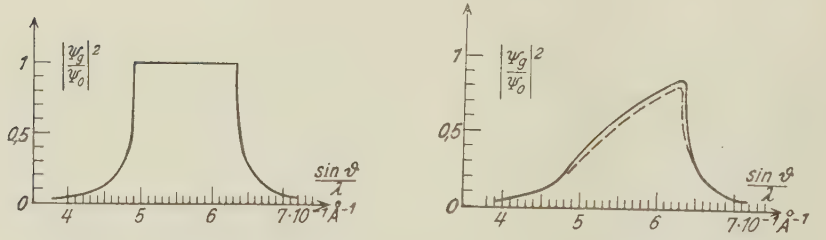
Im Falle $\varkappa = 0{,}2$ (Abb. 3b) ist die Intensität auch im Gebiet der Selektivreflexion kleiner als 1 und besitzt ein Maximum *in der Nähe* der Nullstelle des Realteiles von δ. Auf beiden Seiten des

Selektivreflexionsgebietes geht der Intensitätsverlauf in denjenigen des Falles $\varkappa = 0$ über. Durch den Einfluß der Absorption wird also die Reflexform in unsymmetrischer Weise verändert. Daß hierbei der Schwerpunkt des Reflexes nach größeren Winkeln verlagert erscheint, ist nicht nur eine Folge der unserer Rechnung zugrunde gelegten Zahlenannahmen, sondern bleibt auch bei einer Variation dieser Annahmen in weiten Grenzen richtig.



a) Ohne Absorption ($\varkappa = 0$). b) Mit Absorption ($\varkappa = 0{,}2$).

Abb. 2. Die Funktion δ nach Formel (11).
——— Realteil, – – – – Imaginärteil



a) Ohne Absorption ($\varkappa = 0$). b) Mit Absorption ($\varkappa = 0{,}2$).

Abb. 3. Die reflektierte Intensität I nach Formel (16) und (17).
——— für die positive Fläche (1 1 1), – – – – für die negative Fläche ($\bar{1}\,\bar{1}\,\bar{1}$)

Die für die beiden polaren Flächen errechneten Intensitätsfunktionen stimmen fast miteinander überein. Für die negative Fläche liegt die Kurve im Selektivreflexionsgebiet um einen kleinen Betrag unterhalb der anderen Kurve (die Abweichungen der beiden Kurven sind in Abb. 3b übertrieben gezeichnet). In der Lage der beiden Intensitätsmaxima ist kein Unterschied feststellbar.

Das „scheinbare innere Potential", berechnet aus der Lage der Intensitätsmaxima in Abb. 3b, beträgt etwa 1,5 Volt.

9. Folgerungen

Obwohl natürlich eine quantitative Übereinstimmung unseres Ergebnisses mit der Erfahrung wegen der Unsicherheit der Zahlenannahmen für V_g und $\varkappa$ und wegen des geringen Näherungsgrades unseres Ansatzes nicht zu fordern ist, scheint doch folgendes qualitativ sicher zu sein:

a) Die Breite eines Reflexes wird durch die Absorption verringert. Dieser Befund deckt sich mit einer Feststellung von Harding[1]). (Unter „Breite eines Reflexes" ist hier die Halbwertsbreite einer Gaussschen Fehlerkurve zu verstehen, durch welche man den Intensitätsverlauf eines Reflexes annähern kann.)

b) Der Intensitätsverlauf eines Reflexes wird durch den Einfluß der Absorption in der Weise unsymmetrisch, daß das Intensitätsmaximum auf der Seite größerer Winkel liegt. Derartige Reflexformen sind aus den Untersuchungen von Yamaguti[2]) bekannt.

c) Durch die Verlagerung der Reflexschwerpunkte nach der Seite größerer Winkel werden Werte des inneren Potentials vorgetäuscht, die kleiner als V_0 sind. Das scheinbare innere Potential unterscheidet sich um so mehr von V_0, je größer die Breite des Selektivreflexionsgebietes, also der Absolutbetrag des Fourierkoeffizienten V_g ist. Da $|V_g|$ im allgemeinen mit wachsender Ordnungszahl g kleiner wird und rasch gegen 0 absinkt, kann also der experimentell gefundene Anstieg des scheinbaren inneren Potentials mit der Ordnungszahl allein auf Grund der Absorptionsannahme erklärt werden. Wenn man näherungsweise annimmt, daß die Intensitätsmaxima bei allen Reflexen an den Grenzen der Selektivreflexionsgebiete liegen, kann man für das scheinbare innere Potential Φ_g die Formel angeben:

$$\Phi_g = V_0 - |V_g| .$$

Wie gesagt, ist es aber nicht zu erwarten, daß diese Formel die Erfahrung quantitativ wiedergibt. Denn einerseits kann der erwähnte Effekt, wie Kikuchi[3]) gezeigt hat, auch ohne Absorptionsannahme durch Berücksichtigung der in den höheren Näherungen der Betheschen Theorie auftretenden Zusatzglieder in den dynamischen Potentialgrößen erklärt werden. Andererseits ist es anzunehmen, daß auch die Struktur der Oberfläche auf die Form der Reflexe und die Lage der Maxima einen wesentlichen Einfluß hat[4]). (Vgl. die Ausführungen des nächsten Abschnittes).

1) J. W. Harding, a. a. O., S. 274.
2) T. Yamaguti, Proc. Phys. Math. Soc. Jap. **16**. S. 95. 1934.
3) S. Kikuchi, a. a. O.
4) Vgl. J. W. Harding, a. a. O.

d) Daß die experimentell gefundenen Unterschiede im scheinbaren inneren Potential für die Reflexionen niederer Ordnung an den beiden polaren Tetraederflächen der Zinkblende (vgl. den I. Teil dieser Arbeit) durch den Absorptionsansatz nicht erklärt werden können, wird vielleicht auf den geringen Näherungsgrad unserer Rechnungen zurückzuführen sein. Es ist aber wahrscheinlicher, daß zur Erklärung Unterschiede im Feinbau der beiden Oberflächen herangezogen werden müssen.

Wegen des polaren Charakters der beiden Tetraederflächen der Zinkblende (vgl. Abb. 1 im I. Teil der Arbeit — an den beiden Gegenflächen liegen elektrostatische Doppelschichten verschiedener Polarität —) werden die beiden Flächen sicher Verschiedenheiten in ihrer Adsorptionsfähigkeit aufweisen. Es liegt deshalb nahe anzunehmen, daß adsorbierte Fremdstoffschichten verschiedener Stärke oder verschiedenen Charakters den genannten Effekt hervorrufen. Ob noch andere Ursachen dabei mitwirken, z. B. Unterschiede in den Gitterkonstanten oder verschiedene Häufigkeit von submikroskopischen Fehlstellen in beiden Oberflächen, ist natürlich schwer zu entscheiden.

Ich danke an dieser Stelle noch meinem Bruder Dr. G. Molière für wertvolle Ratschläge und Diskussionen. Vor allem sei Herrn Prof. Dr. Thiessen für sein förderndes Interesse und seine Unterstützung dieser Arbeit bestens gedankt.

Lebenslauf

Als Sohn des im Herbst 1911 an den Folgen eines Manöverunfalls verstorbenen Hauptmanns Kurt Molière wurde ich am 7. März 1912 in Böhmenhöfen, Kr. Braunberg, Ostpr., geboren. Ich verlebte meine Jugend in Berlin-Steglitz, wohin meine Mutter 1914 übergesiedelt war. Ostern 1918 trat ich in die Vorschule des dortigen Humanistischen Gymnasiums ein. Auf dem Steglitzer Gymnasium blieb ich bis 1928 und ging dann auf das Grunewald-Gymnasium in Berlin-Grunewald über. Dort bestand ich im Frühjahr 1930 die Reifeprüfung. Im Sommersemester 1930 wurde ich an der Universität Berlin zum Studium der Chemie und Physik immatrikuliert. Auf der Universität Berlin blieb ich bis zum Abschluß des organisch-chemischen Praktikums (Winter 1933/34). Dann trat ich zur Universität Kiel über und legte dort im Juli 1934 das chemische Verbandsexamen ab. Nach einjährigem freiwilligem Wehrdienst im Pionierbataillon 1 in Königsberg i. Pr. (1934/35) begann ich meine Doktorarbeit im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem unter der Leitung von Herrn Professor Dr. P. A. Thiessen.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Doktoren: Baumgarten, Bodenstein, Eggert, P. Günther, Hammerstein, Hess, W. Lange, Nernst, Ohle, Schlenk, F. Simon, Tiede, Traube, Unsöld, Wehnelt, K. Wohl, K. L. Wolf.

Ich bin der Studienstiftung des Deutschen Volkes (Reichsförderung) dafür zu großem Dank verpflichtet, daß sie mir in finanzieller Hinsicht das Studium ermöglicht hat.

Berlin, den 29. Oktober 1938.

Kurt Molière

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 13/89